

P C T

REC'D 21 OCT 2004

WIPO

PCT

特許性に関する国際予備報告（特許協力条約第二章）

(法第12条、法施行規則第56条)
〔PCT36条及びPCT規則70〕

出願人又は代理人 の書類記号 FCP-1117	今後の手続きについては、様式PCT/IPEA/416を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO3/08539	国際出願日 (日.月.年) 04.07.2003	優先日 (日.月.年) 04.07.2002
国際特許分類 (IPC) Int. Cl ⁷ G03F7/038、7/12		
出願人 (氏名又は名称) 市村 國宏		

1. この報告書は、PCT35条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。
法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
3. この報告には次の附属物件も添付されている。
- a ☒ 附属書類は全部で 6 ページである。
- ☒ 補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面の用紙（PCT規則70.16及び実施細則第607号参照）
- ☐ 第I欄4.及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙
- b ☐ 電子媒体は全部で (電子媒体の種類、数を示す)。
配列表に関する補充欄に示すように、コンピュータ読み取り可能な形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。（実施細則第802号参照）
4. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- ☒ 第I欄 国際予備審査報告の基礎
- ☐ 第II欄 優先権
- ☐ 第III欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- ☐ 第IV欄 発明の単一性の欠如
- ☒ 第V欄 PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- ☐ 第VI欄 ある種の引用文献
- ☐ 第VII欄 国際出願の不備
- ☐ 第VIII欄 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 04.02.2004	国際予備審査報告を作成した日 01.10.2004	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 伊藤 裕美	2H 9515
電話番号 03-3581-1101 内線 3230		

第I欄 報告の基礎

1. この国際予備審査報告は、下記に示す場合を除くほか、国際出願の言語を基礎とした。

☐ この報告は、_____ 語による翻訳文を基礎とした。
それは、次の目的で提出された翻訳文の官語である。

☐ PCT規則12.3及び23.1(b)という国際調査

☐ PCT規則12.4という国際公開

☐ PCT規則55.2又は55.3という国際予備審査

2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に回答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書

第 1-4, 7-18, 21-33 ページ、出願時に提出されたもの

第 5, 6, 19, 20

ページ*

21.09.2004

付けて国際予備審査機関が受理したもの

第 _____

ページ*

付けて国際予備審査機関が受理したもの

☒ 請求の範囲

第 2, 14

項、出願時に提出されたもの

第 _____

項*, PCT19条の規定に基づき補正されたもの

第 3-6, 8-13

項*

21.09.2004

付けて国際予備審査機関が受理したもの

第 _____

項*

付けて国際予備審査機関が受理したもの

☐ 図面

第 _____

ページ/図、出願時に提出されたもの

第 _____

ページ/図*

付けて国際予備審査機関が受理したもの

第 _____

ページ/図*

付けて国際予備審査機関が受理したもの

☐ 配列表又は関連するテーブル

配列表に関する補充欄を参照すること。

3. ☒ 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書

第 _____

ページ

☒ 請求の範囲

第 1, 7

項

☐ 図面

第 _____

ページ/図

☐ 配列表 (具体的に記載すること)

☐ 配列表に関連するテーブル (具体的に記載すること)

4. ☐ この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

☐ 明細書

第 _____

ページ

☐ 請求の範囲

第 _____

項

☐ 図面

第 _____

ページ/図

☐ 配列表 (具体的に記載すること)

☐ 配列表に関連するテーブル (具体的に記載すること)

* 4. に該当する場合、その用紙に "superseded" と記入されることがある。

第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	2-6, 8-14	有 無
	請求の範囲		
進歩性(IS)	請求の範囲	2-6, 8-14	有 無
	請求の範囲		
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	2-6, 8-14	有 無
	請求の範囲		

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

文献1; JP 57-84451 A (ゼネラルエレクトリックカンパニー) 1982. 07. 27 & US 4341859 A1
文献2; JP 9-319079 A (東洋合成工業株式会社) 1997. 12. 12
文献3; JP 9-203806 A (三菱化学株式会社) 1997. 08. 05
文献4; JP 3-144650 A (シップレー・カンパニー・インコーポレーテッド) 1991. 06. 20 & US 5212046 A1 & EP 423446 A1
文献5; JP 7-146549 A (工業技術院長) 1995. 06. 06
文献6; JP 62-250440 A (工業技術院長) 1987. 10. 31
文献7; JP 9-185173 A (互応化学工業株式会社) 1997. 07. 15

(請求の範囲2-6, 8-14)

「酸発生剤」及び「増感剤」を微粉状で分散させた分散液を用いることは、国際調査報告で引用された文献、または、そのファミリー、あるいは新たに追加された文献である上記文献1-7のいずれの文献にも記載されておらず、当業者にとって自明なものでもない。

本発明者らは、前期課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によれば、以下に示す中性水で現像可能な活性エネルギー線樹脂組成物、水現像可能な感活性エネルギー線フィルム、パターン形成方法が提供される。

(1) 水溶性樹脂の水溶液中に水に不溶性又は難溶性の活性エネルギー線的作用により酸を発生する酸発生剤及び該酸発生反応を増感する増感剤を微粉状で分散させた分散液に、酸的作用により当該水溶性樹脂を不溶化させる酸反応性不溶化剤を溶解又は分散させることを特徴とする感活性エネルギー線樹脂組成物。

(2) ラジカル重合性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物を溶解又は分散させることを特徴とする前記(1)に記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

(3) 該酸反応性不溶化剤が、N-メチロール化あるいはN-アルコキシメチル化された含窒素化合物、ヒドロキシメチル化フェノール誘導体又はレゾール樹脂であることを特徴とする前記(1)～(2)のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

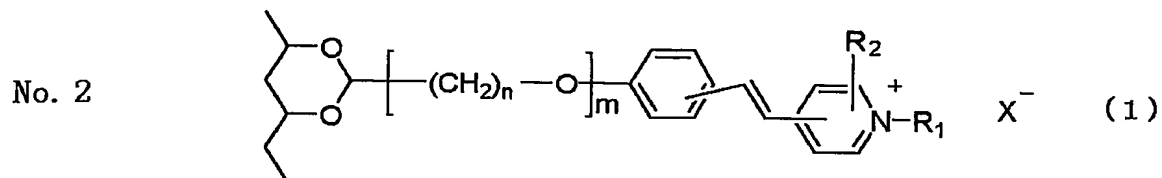
(4) 該酸反応性不溶化剤が、少なくとも1つのエポキシ基、オキセタン基、ビニルオキシ基、イソプロペニルオキシ基又はオルトエステル基を有する化合物であることを特徴とする前記(1)～(2)のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

(5) 該酸反応性不溶化剤が、少なくとも1つのホルミル基を有することを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

(6) 水性樹脂エマルジョンを混合してなることを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

(7) 前記(1)～(6)のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物と水溶性光不溶化樹脂からなることを特徴とする感活性エネルギー線樹脂組成物。

(8) 該水溶性光不溶化樹脂が、下記一般式(1)



(式中、 R_1 は水素原子、アルキル基あるいはアラルキル基を示し、 R_2 は水素原子または低級アルキル基を示し、 X^- はハロゲンイオン、リン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオンまたはこれら陰イオンの混合物を示し、 m は0又は1の数を示し、 n は1～6の整数である)

で表されるスチリルピリジニウム基を導入した光架橋性ポリビニルアルコールであることを特徴とする前記(7)に記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

(9) 該水溶性光不溶化樹脂が、ポリビニルアルコール、カゼインあるいはゼラチンと、水溶性ジアゾ樹脂あるいは重クロム酸塩とからなることを特徴とする前記(7)に記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

(10) 前記(1)～(9)のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物をフィルム化してなることを特徴とする感活性エネルギー線樹脂フィルム。

(11) 前記(1)～(9)のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物をフィルム化してなることを特徴とするスクリーン印刷製版用感活性エネルギー線樹脂フィルム。

(12) 前記(10)又は(11)に記載の感活性エネルギー線樹脂フィルムに活性エネルギー線を照射してから、必要に応じて酸触媒不溶化反応を促進するための加熱処理を施した後に、水により現像することを特徴とするパターン形成

分散することを特徴とする。このために、塗料、顔料、インキ、ペイント、各種コーティング、電子材料、磁気材料、医薬、農薬、化粧品、食品などの製造に用いられる、公知の微粉碎、微分散法及びそのための装置類を用いることができる。

これらの方法あるいは装置類は、たとえば、釣谷泰一、小石真純、「工業分散技術」、日刊工業新聞社（1985）、森山登、「分散・凝集の化学」、産業図書（1995）、p. 150～154、化学工学会編、「微粒子制御」、槇書店（1996）、p. 1～14、加工技術研究会編集、「コーティング」、加工技術研究会（2002年）、p. 84～139、などに記載されている。すなわち、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、三本ロールミルなどのほかに、ニーダー、エクストルーダー、ハイスピードディスパーサーなどの装置単独もしくは、これらを組み合わせて用いればよい。酸発生剤及び／又は増感剤の乾式微粉碎の場合には、微粉碎化された粉体を水溶性樹脂の水溶液中に分散させるが、このとき、水溶性樹脂自体が分散剤となる。あるいは、低分子系あるいは高分子系界面活性剤を分散剤として添加することもできる。湿式微粉碎の場合には、水溶性樹脂の水溶液中で粉碎微分散を行うので、得られる懸濁液そのものから感光性組成物を容易に調製することができる。このときも分散を効率よく行うために、界面活性剤を添加することができる。

光酸発生剤とともにスペクトル増感剤を共存させる乾式あるいは湿式微粉碎にあたって、以下のそれぞれの方法を採用することができる。

第1の方法は、光酸発生剤及び増感剤の固体を一緒にして水溶性樹脂の水溶液中に微粉末化して分散するものである。すなわち、光酸発生剤及び増感剤を混合した状態で乾式あるいは湿式による微粉碎処理を施す。

第2の方法は、酸発生剤及び増感剤それぞれの固体を個別に水溶性樹脂の水溶液中に微粉末に分散させた後に、これらを混合する。

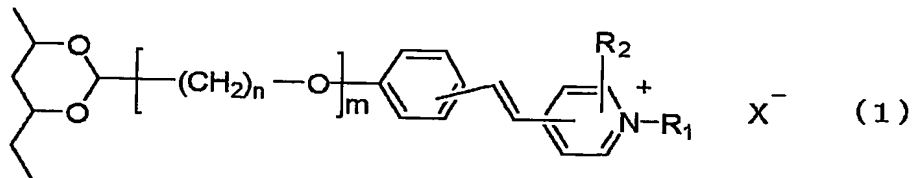
光酸発生剤を固形のまま微分散し、このものに活性エネルギー線を照射するときには酸が発生することは予期されたが、光酸発生剤および増感剤がともに固形状態にあるにもかかわらず、増感酸発生反応が起こることは予想外のことであった。つまり、一般的に、増感反応である電子移動反応あるいはエネルギー移動が起こるためには、電子移動あるいは励起エネルギーの供与分子（ドナー分子と略す）と電子あるいは励起エネルギーの受容分子（アクセプター分子と略す）との分子間距離は10数オングストローム以内にあることが必要とされている。このため、ドナー分子とアクセプター分子を同一分子内に結合させたり、両者を一定以上の濃度分子状に溶解することが行われてきた。しかるに、光酸発生剤及び増感剤がともに水に難溶性あるいは不溶性のために、それぞれ本発明の組成物中に固体として分散状態で存在しているにもかかわらず、効率よく増感反応が起こり、その結果として、高感度の感光速度が得られることは驚くべきことであった。これは、混合微分散の過程で共晶を形成するか、あるいは、製膜過程で酸発生剤および増感剤が酸反応性不溶化剤および水溶性樹脂とともに固溶体を形成するためと思われる。

微分散される酸発生剤及び／又は増感剤の粒径は、分散の方法、目的によって異なるが、平均粒径は1.5 μm 以下、好ましくは、0.8 μm 以下である。分散された酸発生剤及び／又は増感剤の粒径には分布があるので、平均粒径が、たとえば、1.0 μm であっても、より小さな粒径の粉体が共存するので、感光性を示すことになる。また、光酸発生剤および／または増感剤を水溶性樹脂の水溶液中に十分に粉碎微分散させた後に、遠心分離、あるいはガラスフィルター、メンブランフィルターなどによる濾過などによって大きな粒径の酸発生剤あるいは増感剤の粒子を除去してもよい。特開平60-129707号公報に記載されているように、ある粒径以上の顔料粒子を除去することによって透明な着色材料が得られることが知られており、本発明の場合にも、大きな粒径の光酸発生剤や増感剤を除去することによって、光散乱の効果が著しく低減された感光性組成物と

請求の範囲

1. (削除)
2. 水溶性樹脂の水溶液中に水に不溶性又は難溶性の活性エネルギー線の作用により酸を発生する酸発生剤及び該酸発生反応を増感する増感剤を微粉状で分散させた分散液に、酸の作用により当該水溶性樹脂を不溶化させる酸反応性不溶化剤を溶解又は分散させることを特徴とする感活性エネルギー線樹脂組成物。
3. (補正後) ラジカル重合性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物を溶解又は分散させることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。
4. (補正後) 該酸反応性不溶化剤が、N-メチロール化あるいはN-アルコキシメチル化された含窒素化合物、ヒドロキシメチル化フェノール誘導体又はレゾール樹脂であることを特徴とする請求の範囲第2項又は第3項に記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。
5. (補正後) 該酸反応性不溶化剤が、少なくとも1つのエポキシ基、オキシタン基、ビニルオキシ基、イソプロペニルオキシ基又はオルトエステル基を有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第2項又は第3項に記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。
6. (補正後) 該酸反応性不溶化剤が、少なくとも1つのホルミル基を有することを特徴とする請求の範囲第2項又は第3項に記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。
7. (削除)
8. (補正後) 水性樹脂エマルジョンを混合してなることを特徴とする請求の範囲第2項～第6項のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。
9. (補正後) 請求の範囲第2項～第8項のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物と水溶性光不溶化樹脂からなることを特徴とする感活性エネルギー線樹脂組成物。
10. (補正後) 該水溶性光不溶化樹脂が、下記一般式(1)

No. 1



(式中、 R_1 は水素原子、アルキル基あるいはアラルキル基を示し、 R_2 は水素原子または低級アルキル基を示し、 X^- はハロゲンイオン、リン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオンまたはこれら陰イオンの混合物を示し、 m は0又は1の数値を示し、 n は1～6の整数である)

で表されるスチリルピリジニウム基を導入した光架橋性ポリビニルアルコールであることを特徴とする請求の範囲第9項に記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

11. (補正後) 該水溶性光不溶化樹脂が、ポリビニルアルコール、カゼインあるいはゼラチンと、水溶性ジアゾ樹脂あるいは重クロム酸塩とからなることを特徴とする請求の範囲第9項に記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

12. (補正後) 請求の範囲第2項～第11項のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物をフィルム化してなることを特徴とする感活性エネルギー線樹脂フィルム。

13. (補正後) 請求の範囲第2項～第11項のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物をフィルム化してなることを特徴とするスクリーン印刷製版用感活性エネルギー線樹脂フィルム。

14. 請求の範囲第12項又は第13項に記載の感活性エネルギー線樹脂フィルムに活性エネルギー線を照射してから、必要に応じて酸触媒不溶化反応を促進するための加熱処理を施した後に、水により現像することを特徴とするパターン形成方法。